Глава 5
МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЩЕГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ВОДЫ

5.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРИДОВ

Хлориды постоянно присутствуют в природных и сточных водах. Их концентрация колеблется от следов до 200–300 г/дм^3.

Хлориды являются преобладающим анионом в высокоминерализованных водах. Они не склонны к образованию ассоциированных ионных пар, обладают наибольшей миграционной способностью, что объясняется их хорошей растворимостью, слабо выраженной способностью к сорбции на взвесях, не потребляются водными организмами.

В водах нефтегазовых скважин высокие содержания хлора могут быть связаны с солянокислотной обработкой пластов с целью интенсификации, а также при использовании хлористого кальция для устранения гидратообразования.

Концентрации хлоридов и их колебания могут служить одним из критериев загрязненности водоемов сточными водами.

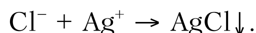
При определении хлоридов наибольшее применение получили титриметрические методы: меркуриметрический и аргентометрический.

Меркуриметрический метод позволяет определять хлориды с концентрацией ниже 10 мг/дм^3, аргентометрический предназначен для анализа вод с содержанием хлоридов выше 10 мг/дм^3.

Отбор проб. Пробы отбирают согласно “Требованиям к отбору проб”.

АРГЕНТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Сущность метода. Метод основан на осаждении хлор-иона при pH = 5÷9,5 раствором азотнокислого серебра в присутствии хромата калия в качестве индикатора:



$$Cl^- + Ag^+ \rightarrow AgCl\downarrow.$$

После осаждения хлорида серебра в точке эквивалентности образуется хромовокислое серебро, окрашивающее раствор в бурый цвет:



$$CrO_4^{2-} + 2Ag^+ \rightarrow Ag_2CrO_4,$$

Мешающие влияния. На определение хлоридов влияют ионы I^-, Br^-, при концентрации каждого более 0,5 мг/дм^3, окрашенные вещества, кислоты (pH < 5,0), карбонаты – более 100 мг/дм^3, аммиак – более 5 мг/дм^3, сульфид-ионы.

При наличии мути и окраски пробу обрабатывают активированным углем. Для этого в пробу, содержащую 20–50 мг хлорид-ионов, добавляют примерно 0,5 г активированного угля, встряхивают и фильтруют через фильтр "синяя лента", который затем промывают дистиллированной водой. Объем доводят до 100 см^3 и определяют хлориды.

Используемый активированный уголь не должен содержать хлоридов, что устанавливается холостым определением в дистиллированной воде.

Для устранения мешающего влияния карбонатов пробу подкисляют несколькими каплями концентрированной азотной кислоты и подогревают, чтобы удалить двуокись углерода. Небольшие концентрации карбонатов обычно не оказывают влияния на определение хлоридов.

Высокие концентрации аммиака (более 5 мг/дм^3) создают помехи, образуя комплексы серебра. Для предотвращения этого пробу подщелачивают раствором гидроксида натрия 2 н до pH > 12 и медленно нагревают в вытяжном шкафу до тех пор, пока аммиак не испарится. Пробу охлаждают.

В водах, содержащих органическое вещество и сероводород, для устранения их влияния в пробу добавляют по каплям 0,1 н раствор калия марганцевокислого до розового окрашивания раствора, нагревают раствор почти до кипения и по каплям добавляют этиловый спирт до обесцвечивания раствора. Выпавшую в осадок двуокись марганца отфильтровывают. Присутствие в исследуемой пробе ингибиторов коррозии может способствовать увеличению pH более 9,5. В этом случае производят корректировку pH добавлением соляной кислоты.

Во всех случаях конечный расчет производят на аликвоту, взятую до устранения мешающих влияний.

Реактивы. Используют реактивы аналитического качества и дистиллированную воду.

Серебро азотнокислое $AgNO_3$, раствор 0,1 н. 16,9873 г серебра азотнокислого помещают в мерную колбу вместимостью

1 дм^3 и растворяют в воде. При получении мутного раствора ему дают отстояться в течение нескольких дней и сифонируют. Раствор хранится в темной склянке в темноте. Бюретки для раствора периодически очищают от выделяющегося металлического серебра раствором азотной кислоты (1:1), для предохранения их закрывают черными чехлами.

Калий хромовокислый $KCrO_4$, раствор 100 г/дм^3. 10 г хромата калия помещают в цилиндр и доводят объем до 100 см^3 водой.

Натрий хлористый NaCl, раствор 0,1 н. Готовят из стандарт-титра или 5,8443 г хлористого натрия, предварительно прокаленного при 500–600 °С до постоянной массы, растворяют в воде в колбе вместимостью 1 дм^3. Можно использовать KCl, раствор 0,1 н. Для его приготовления берут навеску 7,4552 г и растворяют в воде в колбе вместимостью 1 дм^3.

Кислота серная, H_2SO_4; гидроксид натрия, NaOH; марганцевокислый калий, $KMnO_4$; растворы 0,1 н. Готовят из стандарт-титров.

Фенолфталеин, раствор спиртовый, 1 г/дм^3. 0,1 г фенолфталеина растворяют в 100 см^3 96 % этилового спирта.

Активированный уголь БАУ. Порцию активированного угля БАУ перед работой подвергают кипячению с раствором соляной кислоты (1:3) в течение 2–3 ч. В случае появления интенсивной окраски операцию повторяют с новой порцией HCl до тех пор, пока слой кислоты над углем не станет бесцветным. Уголь отмывают дистиллированной водой до нейтральной реакции и заливают 2 н раствором гидроксида натрия на ночь. После полного извлечения окрашенных веществ уголь отмывают водой до нейтральной реакции и хранят под слоем воды.

После обработки каждой пробы активированный уголь следует промыть 0,1 н раствором NaOH до исчезновения окраски и отмыть водой до нейтральной реакции.

Установка поправочного коэффициента нормальности раствора серебра азотнокислого. В коническую колбу вносят пипеткой 5 см^3 раствора хлористого натрия и цилиндром 95 см^3 воды, добавляют 0,5 см^3 калия хромовокислого. Титруют раствором серебра азотнокислого до перехода лимонно-желтой окраски раствора в неисчезающую красновато-оранжевую.

Параллельно проводят холостое определение, которое учитывает загрязнение реактивов. Для этого к 100 см^3 дистиллированной воды, отмеренной цилиндром, добавляют 0,5 см^3 хромовокислого калия и титруют, как описано выше.

Поправочный коэффициент вычисляют по формуле

$$K = 5/(V - V_1),$$

где V – объем серебра азотнокислого, израсходованный на титрование пробы, см^3; V_1 – объем серебра азотнокислого, израсходованный на титрование холостой пробы, см^3.

Титрование проводят 2–3 раза. Если расхождение результатов не превышает 0,05 см^3, то определяют среднее значение K.

Проведение анализа

В зависимости от плотности исследуемой воды перед выполнением анализа проводят ориентировочное определение (табл. 5.1).

Ориентировочное определение. Отбирают соответствующий объем исследуемой воды, доводят до 100 см^3 дистиллированной водой, добавляют 0,5 см^3 хромовокислого калия и титруют, как при определении поправочного коэффициента.

Точное определение. В зависимости от результатов ориентировочного определения при необходимости берут больший объем, либо производят разведение пробы с помощью пипеток Мора и мерных колб так, чтобы на титрование аликвоты расходовалось 3–5 см^3 серебра азотнокислого.

В коническую колбу вносят необходимый объем исследуемой воды, доводят его до 100 см^3 дистиллированной водой. При анализе кислых (pH < 5) и щелочных (pH > 10) вод производят корректировку pH от 5 до 9,5. Для этого в пробу добавляют 5 капель фенолфталеина и, если раствор остается бесцветным, его нейтрализуют до слабо-розового цвета добавлением по каплям 0,1 н раствора гидроксида натрия; если раствор окрашивается в малиновый цвет – нейтрализуют его до слабо-розового цвета добавлением по каплям 0,1 н раствора серной кислоты. После этого добавляют 0,5 см^3 индикатора хромовокислого калия и титруют, как описано выше.

Одновременно проводят определение холостой пробы.

Таблица 5.1

Объем пробы для ориентировочного определения хлоридов в зависимости от плотности воды

Плотность исследуемой воды, d_4^{20}	Объем воды, см^3
< 1,000	5–50
1,01	1
1,02	0,5
1,03 и более	0,1

Обработка результатов

Массовую концентрацию хлор-иона X_1 (мг-экв/дм^3), X (мг/дм^3) рассчитывают по формулам

$$X_1 = (V - V_2) \cdot н \cdot K \cdot 1000 / V_1; \quad X = X_1 \cdot 35{,}45,$$

где V – объем серебра азотнокислого, израсходованный на титрование, см^3; V_1 – объем пробы, взятый на анализ, см^3; V_2 – объем серебра азотнокислого, израсходованный на холостое определение, см^3; н – нормальность раствора серебра азотнокислого; K – поправочный коэффициент нормальности; 35,45 – эквивалентная масса хлор-иона, мг.

Допустимые расхождения результатов определения 4 мг/дм^3 при содержании Cl^- до 200 мг/дм^3; при более высоких концентрациях относительная погрешность составляет ±2 %.

При титровании хлор-иона вместе с ним осаждаются бром- и йод-ионы, в этом случае массовую концентрацию хлор-иона X (мг/дм^3) находят по формуле

$$X = (X_1 - X_{Br^-} - X_{I^-}) \cdot 35{,}45,$$

где X_1 – сумма концентраций хлор-, бром-, йод-ионов, найденная аргентометрическим титрованием, мг-экв/дм^3; X_{Br^-}, X_{I^-} – концентрации бром- и йод-ионов, найденные независимыми методами, мг-экв/дм^3.

Пример. Объем исследуемой пробы V_1 = 2 см^3; объем 0,1 н раствора $AgNO_3$, K = 1, пошедший на титрование V = 3,2 см^3; объем $AgNO_3$, пошедший на титрование холостой пробы V_2 = 0,03 см^3; концентрация X_{Br^-} = 1,18 мг-экв/дм^3; X_{I^-} – 0,37 мг-экв/дм^3. Общая концентрация галогенидов

$$X_1 = (3{,}2 - 0{,}03) \cdot 0{,}1 \cdot 1 \cdot 1000 / 2 = 158{,}50 \text{ мг-экв/дм}^3.$$

Массовая концентрация хлоридов

$$X_1 = 158{,}50 - 1{,}18 - 0{,}37 = 156{,}95 \text{ мг-экв/дм}^3,$$

$$X = 156{,}95 \cdot 35{,}45 = 5564 \text{ мг/дм}^3.$$

Меркуриметрическое определение

Сущность метода. Метод основан на титровании ионов хлора раствором окисной азотнокислотной ртути (II) в присутствии смешанного индикатора дифенилкарбазон-бромфеноловый синий с образованием хлорида ртути по реакции:



$$Hg^{2+} + 2Cl^- \rightarrow HgCl_2.$$

Избыток ионов ртути вступает в реакцию с индикатором дифенилкарбазоном, образуя комплекс фиолетового цвета.

На результаты определения Cl^- влияет pH титруемого раствора, величина которого контролируется индикатором бромфеноловым синим в пределах 3,0–3,5. Титрование при значениях pH более 3,5 или менее 3,0 приводит, соответственно, к заниженным или завышенным результатам.

Мешающие влияния. Приведены в "Аргентометрическом определении".

Реактивы. Применяют реактивы аналитического качества и дистиллированную воду.

Кислота азотная HNO_3, 0,05 н раствор. Готовят из стандарт-титра или 1,8 см^3 концентрированной азотной кислоты (плотность 1,39 г/см^3) разбавляют водой в мерной колбе вместимостью 500 см^3, объем доводят водой до метки.

Натрий хлористый NaCl, 0,1 н и 0,005 н растворы. Готовят из стандарт-титров с соответствующим разбавлением водой в мерных колбах.

Натрия гидроксид NaOH, 0,1 н раствор. Готовят из стандарт-титра или 0,4 г щелочи растворяют в 100 см^3 воды.

Ртуть азотнокислая (II) $Hg(NO_3)_2 \cdot 0,5H_2O$, 0,1 н раствор. 16,3 г азотно-кислой ртути и 1 см^3 концентрированной азотной кислоты растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 1 дм^3. Через сутки раствор фильтруют и хранят в посуде из темного стекла. Раствор устойчив в течение 4-х мес.

Ртуть азотнокислая, 0,005 н раствор. Готовят разбавлением 0,1 н раствора водой в мерной колбе в 20 раз.

Индикатор смешанный, раствор. 0,5 г дифенилкарбазона и 0,05 г бромфенолового синего растворяют в 100 см^3 96%-ного этилового спирта. Раствор хранят в склянке темного цвета. Раствор устойчив в течение месяца.

Этиловый спирт C_2H_5OH, 96%-ный.

Определение поправочного коэффициента нормальности 0,1 н (0,005 н) раствора азотнокислой ртути. В коническую колбу вносят 5 см^3 0,1 н (0,005 н) раствора хлористого натрия, приливают 45 см^3 воды, добавляют 0,3 см^3 раствора смешанного индикатора и нейтрализуют раствор по каплям 0,05 н раствором азотной кислоты до перехода окраски в желтый цвет (pH = 3,5) и избыток 0,5 см^3 этой же кислоты. В результате раствор должен иметь pH = 3,0÷3,5.

Подготовленный раствор титруют 0,1 н (0,005 н) раствором азотнокислой ртути (II) до перехода желтой окраски раствора в сине-фиолетовую.

Поправочный коэффициент K, вычисляют по формуле

$$K = V_{NaCl} / (V - V_1),$$

где V_{NaCl} – объем раствора NaCl, взятый для титрования, см^3; V – объем азотнокислой ртути, пошедший на титрование, см^3; V_1 – объем азотнокислой ртути, пошедший на титрование холостой пробы, см^3.

Проведение анализа

При содержании хлоридов менее 10 мг/дм^3 пробу воды объемом 50–100 см^3 выпаривают досуха в фарфоровой чашке на водяной бане. Осадок растворяют при перемешивании стеклянной палочкой в 0,5 см^3 0,05 н раствора HNO_3, добавляют 2 см^3 этилового спирта и 3–4 капли смешанного индикатора. Если после добавления индикатора раствор синеет, то добавляют по каплям раствор азотной кислоты до появления желтой окраски. Титруют 0,005 н раствором азотнокислой ртути, используя микробюретку, при тщательном перемешивании раствора до перехода окраски от желтой к фиолетовой.

При концентрации хлоридов более 10 мг/дм^3 пробы анализируют следующим образом: отбирают такой объем пробы, чтобы на титрование расходовалось не более 6 см^3 азотнокислой ртути. Пробу разбавляют до 50 см^3 дистиллированной водой.

Далее поступают, как при определении поправочного коэффициента нормальности азотнокислой ртути.

При анализе сильнокислых проб воды, окрашивающихся после прибавления индикатора в желтый цвет, необходимо прибавить по каплям 0,1 н раствор NaOH до появления синей окраски. Затем пробу подкисляют раствором HNO_3 и проводят титрование азотнокислой ртутью, как указано ранее.

Параллельно проводят определение холостой пробы (50 см^3 дистиллированной воды).

Обработка результатов

Содержание хлорид-ионов X_1 (мг-экв/дм^3), X (мг/дм^3) вычисляют:

$$X_1 = (a - a_1) \cdot н \cdot K \cdot 1000 / V; \; X = X_1 \cdot 35{,}45,$$

где a – объем раствора азотнокислой ртути, израсходованный на титрование пробы, см^3; a_1 – объем раствора азотнокислой ртути, пошедший на титрование холостой пробы, см^3; н – нормальность раствора азотнокислой ртути; K – поправочный

коэффициент нормальности азотнокислой ртути; V – объем пробы, взятый для определения, см^3; 35,45 – эквивалентная масса Cl, мг.

Расхождение между результатами повторных определений при содержании Cl^- в воде до 10 мг/дм^3 – 0,5 мг/дм^3.

Пример. Объем исследуемой воды V = 5 см^3; объем 0,1 н раствора азотнокислой ртути, K = 1, израсходованный на титрование, a = 3,5 см^3; на титрование холостой пробы a_1 = = 0,05 см^3. Массовая концентрация хлоридов

$$X_1 = (3{,}5 - 0{,}05) \cdot 0{,}1 \cdot 1 \cdot 1000/5 = 69{,}00 \text{ мг-экв/дм}^3;$$

$$X = 69{,}00 \cdot 35{,}45 = 2446 \text{ мг/дм}^3.$$

5.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЩЕЛОЧНОСТИ (ОБЩЕЙ И ЕЕ ФОРМ)

К соединениям, обусловливающим щелочность вод, относятся:

сильные основания, полностью диссоциирующие в разбавленных растворах с образованием гидроксид-ионов (гидроксиды натрия и калия и др.);

слабые основания – аммиак, анилин, пиридин и др.;

анионы слабых кислот HCO_3^-, CO_3^{2-}, $H_2PO_4^-$, HSO_3^- SO_3^{2-}; анионы гуминовых кислот HS^-, S^{2-} и т.д., которые гидролизуются с образованием гидроксид-ионов.

Гидрокарбонатные и карбонатные ионы являются важной частью анионного состава природных вод. Их присутствие тесно связано с наличием в воде ионов кальция и магния. Повышенные содержания HCO_3^- в конденсационных и попутных водах могут быть результатом углекислотной коррозии. Причинами появления и повышения концентрации CO_3^{2-} в пластовых водах являются нарушение карбонатного равновесия и (или) примеси фильтрата бурового раствора.

Общую щелочность, гидроксиды, карбонаты и бикарбонаты в воде определяют методом нейтрализации.

Отбор проб. Щелочность определяют из проб, отобранных на общий анализ согласно “Требованиям к отбору проб”. Определение проводят сразу после открытия пробы.

Сущность метода. Общую щелочность определяют титрованием воды раствором сильной кислоты до pH = 4,3 и выражают в мг-экв/дм^3.

Точку эквивалентности при титровании находят электрометрически на pH-метре (титрование до pH = 4,3) или визуально, используя индикаторы: фенолфталеин – переход окраски при pH = 8,3, и метилоранж, меняющий окраску при pH = = 4,3. Объем раствора кислоты, израсходованный до достижения pH = 8,3, эквивалентен свободной щелочности; если pH воды меньше 4,3, то ее щелочность равна нулю.

Мешающие влияния. При визуальном титровании определению мешают: интенсивная окраска, свободный хлор, обесцвечивающий индикатор; в этом случае проводят потенциометрическое титрование; высокие концентрации свободной CO_2, которую предварительно вытесняют, продувая воздух.

Реактивы. Применяют реактивы аналитического качества и дистиллированную воду.

Кислота соляная HCl, раствор 0,1 н. Готовят из стандарт-титра или 8,2 см^3 HCl (плотность – 1,19 г/см^3) помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 с водой, доводят объем до метки. Раствор кислоты меньшей концентрации готовят соответствующим разбавлением 0,1 н раствора. Натрия тетраборат (бура) $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, раствор 0,1 н. 1,9072 г дважды перекристаллизованной буры помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят водой объем до метки.

Перекристаллизация буры. Кристаллическую буру растворяют в дистиллированной воде при температуре не выше 60 °С до получения насыщенного раствора. 100 см^3 воды растворяют следующие количества буры: при 0 °С – 1,4 г; при 15 °С – 6 г; при 50 °С – 27 г. При охлаждении 100 см^3 насыщенного раствора должно выкристаллизоваться около 20 г буры.

Горячий раствор фильтруют через бумажный складчатый фильтр в фарфоровую чашку, помещенную в баню с холодной водой или снегом. Выкристаллизовавшийся тетраборат натрия отфильтровывают, отжимают между листами чистой фильтровальной бумаги и высушивают на воздухе в течение 2–3 дн.

Метиловый оранжевый (индикатор), раствор 1 г/дм^3. Растворяют 0,1 г индикатора в 100 см^3 горячей воды и после охлаждения фильтруют.

Фенолфталеин (индикатор), спиртовой раствор 10 г/дм^3. 1 г индикатора растворяют в 100 см^3 96%-ного этилового спирта.

Установка поправочного коэффициента нормальности кислоты. Пипеткой берут 10 см^3 0,1 н раствора буры, добавляют 2–3 капли метилового оранжевого и титруют 0,1 н раствором кислоты до оранжево-розовой окраски; потенциометрическим методом – до pH = 4,3.

Поправочный коэффициент рассчитывают: $K = 10/V$, где V – объем 0,1 н кислоты, пошедший на титрование раствора буры, см^3.

Титрование повторяют 2–3 раза.

Проведение анализа. При визуальном определении в коническую колбу вместимостью 250 см^3 отмеряют 50 см^3 профильтрованной исследуемой воды (прозрачную воду не фильтруют), добавляют 5 капель индикатора фенолфталеина и титруют до обесцвечивания малиновой окраски. Затем в ту же пробу добавляют 1–2 капли индикатора метилового оранжевого и продолжают титровать раствором кислоты до золотисто-оранжевой окраски. Отмечают объем кислоты, пошедший на титрование с фенолфталеином ($V_{ф.ф}$), и объем, пошедший на титрование с метиловым оранжевым ($V_{м.о}$).

При потенциометрическом титровании 50 см^3 воды титруют до pH = 8,3, определяют свободную щелочность; далее с pH = = 8,3 до pH = 7,8 оттитровывается половина карбонатов; в интервале pH = 7,8÷4,3 – гидрокарбонаты. Отмечают объемы кислоты, израсходованные на титрование в каждом интервале pH.

При анализе сероводородсодержащих вод и вод с высокой щелочностью берут меньший объем исследуемой воды, доводят до 50 см^3 свежепрокипяченой дистиллированной водой и немедленно титруют.

При низких значениях щелочности исследуемую воду титруют 0,01 н раствором кислоты.

Обработка результатов. Общую щелочность воды, X_1 (мг-экв/дм^3), рассчитывают по формуле:

$$X_1 = (V_{ф.ф} + V_{м.о}) \cdot н \cdot K \cdot 1000/V,$$

где $(V_{ф.ф} + V_{м.о})$ – общий объем кислоты, пошедший на титрование с фенолфталеином и метиловым оранжевым, см^3; н – нормальность раствора кислоты; K – поправочный коэффициент нормальности кислоты; V – объем воды, взятый для определения, см^3. Допустимые расхождения при определении гидрокарбонат-иона – 10 мг/дм^3, карбонат-иона – 4 мг/дм^3. Для расчета гидроксидной, карбонатной и гидрокарбонатной щелочности исследуемой воды применяют данные табл. 5.2.

Пример. Объем исследуемой воды V – 50 см^3; $V_{ф.ф}$ – 2 см^3 0,1 н HCl; $V_{м.о}$ – 3,5 см^3; $V_{ф.ф} < V_{м.о}$ – в пробе присутствуют CO_3^{2-} и HCO_3^-.

Массовая концентрация CO_3^{2-} составляет

$$X_1 = 2 \cdot 2 \cdot 0,1 \cdot 1 \cdot 1000/50 = 8,00 \text{ мг-экв/дм}^3;$$

í‡·ÎËˆ‡ 5.2

Расчет форм щелочности

Варианты	Объем титранта, см^3	Гидроксиды (OH^-)	Карбонаты (CO_3^{2-})	Гидрокарбонаты (HCO_3^-)	Ионы	Формулы расчета массовой концентрации компонентов	
						ï$_1$, мг-экв/дм^3	ï, мг/дм^3
I	$V_{ф.ф} = 0$	Нет	Нет	$V_{м.о}$	HCO_3^-	$V_{м.о}$ н K 1000/V	ï 61
II	$V_{ф.ф} < V_{м.о}$	Нет	2*$V_{ф.ф}$	$V_{м.о}-V_{ф.ф}$	CO_3^{2-} HCO_3^-	2*$V_{ф.ф}$ н K 1000/V $(V_{м.о}-V_{ф.ф})$ н K 1000/V	ï 30 ï 61
III	$V_{ф.ф} = V_{м.о}$	Нет	2*$V_{ф.ф}$	Нет	CO_3^{2-}	2*$V_{ф.ф}$ н K 1000/V	ï 30
IV	$V_{ф.ф} > V_{м.о}$	$V_{ф.ф} - V_{м.о}$	2*$V_{м.о}$	Нет	OH^- CO_3^{2-}	$(V_{ф.ф}-V_{м.о})$ н K 1000/V 2*$V_{ф.ф}$ н K 1000/V	ï 17 ï 30
V	$V_{м.о} = 0$	$V_{ф.ф}$	Нет	Нет	OH^-	$V_{ф.ф}$ н K 1000/V	ï 17

* При титровании карбонат-ионов с фенолфталеином оттитровывается половина их, вторая оттитровывается с метилоранжем. Это учитывается при расчете.

$$X = 8{,}00 \cdot 30 = 240 \text{ мг/дм}^3.$$

Массовая концентрация HCO_3^-

$$X_1 = (3{,}5 - 2{,}0) \cdot 1 \cdot 0{,}1 \cdot 1000/50 = 3{,}00 \text{ мг-экв/дм}^3;$$

$$X = 3{,}00 \cdot 61 = 183 \text{ мг/дм}^3.$$

Общая щелочность равна 11 мг-экв/дм^3.

5.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФАТОВ

Сульфаты (SO_4^{2-}) присутствуют практически во всех водах, природных и сточных. Наличие их в природных водах связано с взаимодействием вод с сульфатсодержащими породами, а также с биологическим и химическим окислением сульфидов и других содержащих серу соединений.

В нефтегазовой отрасли низкое содержание сульфатов в пластовых водах, контактирующих с залежами углеводородов, может быть связано с биохимическим взаимодействием углеводородов с подземными водами и рассматривается как локальный показатель нефтегазоносности. В случае залегания вод в соленосных отложениях и на больших глубинах этот показатель малоэффективен.

Приводится весовой арбитражный метод, позволяющий измерить концентрацию сульфат-ионов при любом содержании в пробе и экспресс-метод определения сульфат-ионов методом трилонометрического титрования.

Отбор проб. Для определения используют пробы воды, отобранные на общий анализ согласно "Требованиям к отбору проб".

ВЕСОВОЙ МЕТОД

Сущность метода. Определение основано на осаждении в кислой среде сульфат-ионов хлористым барием с образованием малорастворимого сульфата бария.

Мешающие влияния. Определению сульфат-ионов мешают железо, гуматы, кремневая кислота, сероводород.

Для обнаружения железа в пробирку наливают ~5 см^3 исследуемой воды и добавляют 1–2 капли 2 н щелочи (NaOH). Образование осадка желтого или зеленого цвета свидетельствует о присутствии железа. В этом случае пробу для анализа готовят следующим образом: в пробу добавляют 20 см^3 раствора

хлористого аммония (100 г/дм^3), нагревают и осаждают железо аммиаком. Отстаивают, добавляют 1–2 капли аммиака к прозрачному раствору над осадком. Отсутствие мути указывает на полноту осаждения. Раствор фильтруют, промывают осадок, фильтрат с промывными водами снова доводят до кислой реакции, приливают избыток 1 см^2 HCl (1:1) и далее поступают как в проведении анализа.

Если при добавлении кислоты к исследуемой пробе выпадают хлопья (это гуматы и (или) гель кремнекислоты), то раствор упаривают до 50 см^3, дают отстояться в течение 3 ч и отфильтровывают выпавшие хлопья через плотный фильтр. Осадок на фильтре промывают дистиллированной водой, подкисленной соляной кислотой, присоединяя промывные воды к фильтрату. Далее фильтрат упаривают, последующие определения продолжают, как в проведении анализа.

Сероводород определяется по запаху и по почернению свинцовой индикаторной бумаги. Для устранения его мешающего влияния поступают следующим образом: в стакан вносят (20–50 см^3) исследуемой воды, подкисляют концентрированной HCl и содержимое кипятят до удаления H_2S (проба свинцовой бумагой). Раствор разбавляют дистиллированной водой, нейтрализуют аммиаком до желтой окраски в присутствии метилоранжа, при наличии осадка фильтруют, промывают и снова доводят до кислой реакции, добавляя соляную кислоту до кислой реакции и избыток 1 см^3. В кипящий фильтрат приливают раствор хлористого бария (100 г/дм^3) и осаждают сульфаты. Далее определение ведут, как описано в "Проведении анализа".

Реактивы. Применяют реактивы аналитического качества и дистиллированную воду.

Барий хлористый $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, раствор 100 г/дм^3. 100 г соли помещают в мерный цилиндр, растворяют в воде, объем доводят до 1 дм^3. Мутный раствор фильтруют через фильтр "синяя лента".

Кислота соляная HCl, раствор 1:1. К одному объему воды добавляют один объем кислоты (плотность – 1,19 г/см^3).

Аммоний хлористый NH_4Cl, раствор 100 г/дм^3. 10 г соли помещают в цилиндр (V = 100 см^3), объем доводят водой до метки.

Метиловый оранжевый, индикатор, раствор 1 г/дм^3. 0,1 г индикатора растворяют в 100 см^3 горячей воды, после охлаждения фильтруют.

Серебро азотнокислое $AgNO_3$, раствор 2 г/дм^3. 0,2 г соли растворяют в 100 см^3 воды, раствор отстаивают.

Подготовка тигля к анализу. Тигель лабораторный фарфоровый прокаливают в муфельной печи при t = 800 °С в течение 2 ч, взвешивают на аналитических весах, доводят до постоянного веса.

Проведение анализа

Для качественного определения сульфатов в пробе к 5 см^3 исследуемой воды прибавляют 4–5 капель HCl (1:1) и 0,5 см^3 $BaCl_2$ (100 г/дм^3). По характеру образующей мути и осадка судят ориентировочно о содержании сульфатов в исследуемой пробе.

Аликвоту профильтрованной исследуемой воды (табл. 5.3) наливают в стакан вместимостью 200 см^3, доводят до 50 см^3 дистиллированной водой, добавляют 2–3 капли индикатора метилового оранжевого, соляную кислоту (1:1) до розовой окраски раствора и избыток HCl 1 см^3. Можно использовать пробу воды, в которой производилось определение щелочности. Смесь нагревают до кипения (в случае большой аликвоты упаривают до 50 см^3), в кипящий раствор по каплям приливают 10 см^3 горячего хлористого бария. Раствор с осадком нагревают на горячей водяной бане. Когда раствор осветлится, проверяют полноту осаждения, прибавляя к прозрачному раствору 1–2 капли хлористого бария. Отсутствие мути указывает на полноту осаждения. Стакан накрывают часовым стеклом и оставляют на горячей водяной или песчаной бане на 2 ч, затем на 12–13 ч при комнатной температуре для созревания осадка.

На следующий день раствор фильтруют через плотный беззольный фильтр "синяя лента", который предварительно промывают горячей дистиллированной водой. Осадок $BaSO_4$ несколько раз декантируют дистиллированной водой и количественно переносят на фильтр с помощью стеклянной палочки.

Таблица 5.3

Ориентировочный объем пробы на анализ в зависимости от содержания сульфатов

Характер мути и осадка	Отсутствие мути	Слабая муть, появляющаяся через несколько минут	Слабая муть, появляющаяся сразу	Сильная муть, быстрооседающая
Содержание SO_4^{2-}, мг/дм^3	5	5–10	10–100	100–500
Аликвота, см^3	200 Упаривание до 50	100 Упаривание до 50	50	10–20 Добавляют до 50 дист. водой

Осадок на фильтре промывают горячей (t > 40 °C) водой до отрицательной реакции на хлор-ион с $AgNO_3$ (отсутствие опалесценции): 2–3 капли промывных вод помещают на часовое стекло и добавляют 1–2 капли $AgNO_3$.

Фильтр с осадком помещают в предварительно прокаленный и взвешенный тигель, просушивают, обугливают на электроплитке, не допуская воспламенения, и затем прокаливают в муфеле при температуре, не превышающей 800 °C, до получения осадка белого цвета. Охлаждают в эксикаторе взвешивают и вновь прокаливают до постоянной массы.

Обработка результатов

Массовую концентрацию сульфатов X (мг/дм^3), X_1 (мг-экв/дм^3) вычисляют по формулам

$$X = (a - b) \cdot 0{,}4115 \cdot 1000 / V; \quad X_1 = X/48,$$

где a – масса тигля с осадком, мг; b – масса тигля, мг; 0,4115 – коэффициент для пересчета $BaSO_4$ на SO_4^{2-}; V – объем воды, взятый для определения, см^3; 48 – эквивалентная масса SO_4^{2-}, мг.

Допустимые расхождения между повторными определениями не должны превышать 3–5 мг/дм^3 при содержании до 25 мг/дм^3; 5–10 мг/дм^3 при содержании 25–300 мг/дм^3; при более высоких концентрациях – 3 %.

Пример. Объем воды, взятый для определения V – 20 см^3; масса тигля с осадком a – 33737,5 мг, масса тигля b – 33712,2 мг. Массовая концентрация сульфатов

$$X = (33737{,}5 - 33712{,}2) \cdot 0{,}4115 \cdot 1000/20 = 520{,}55 \text{ мг/дм}^3.$$

$$X_1 = 520{,}55/48 = 10{,}84 \text{ мг-экв/дм}^3.$$

МЕТОД ТРИЛОНОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Методика опробована на подземных водах попутно-добываемых с газом и конденсатом, межколонных проявлениях в скважинах на промысле Астраханского газоконденсатного месторождения.

Отбор проб. Количество предназначенной для анализа пробы зависит от содержания в ней сульфат-ионов, которое может изменяться в широком интервале. Минимальный объем отбираемой пробы 100 см^3.

Сущность метода. Метод основан на осаждении сульфат-ионов раствором хлористого бария с последующим определением избытка ионов бария методом трилонометрии в присутствии индикатора хром темно-синий.

Мешающие влияния. Проведению анализа сульфатов мешает присутствие большого количества солей жесткости. Соли жесткости предварительно удаляют из анализируемого раствора ионообменным методом. Для сред с большой жесткостью на анализ берут 200 $см^3$ пробы, поскольку в таких средах содержание сульфатов мало. В коническую колбу помещают пробу и добавляют катионит КУ-23 в количестве, рассчитанном по формуле:

$$V = Ж_о \cdot 200 \cdot 2 :(100 \cdot 2{,}4),$$

где $Ж_о$ – общая жесткость пробы, мг-экв/$дм^3$; 200 – объем анализируемой пробы, $см^3$; 2 – объем одного грамма катионита КУ-23, $см^3$; 2,4 – обменная емкость катионита КУ-23 по 0,35 М раствору $CaCl_2$, мг-экв/г сорбента.

По индикаторной бумаге доводят величину pH до значения 4,0, добавляя 1М раствор гидроксида натрия. Сорбцию проводят в течение 20 мин при периодическом взбалтывании содержимого колбы. Затем жидкость декантируют, отбирая ее в мерный цилиндр. Сорбент промывают несколько раз дистиллированной водой, сливая промывные воды в тот же цилиндр. Содержимое цилиндра перемешивают, делят пополам и проводят анализ.

Реактивы. Кислота соляная 1:1. Для приготовления раствора соляной кислоты к одному объему дистиллированной воды осторожно влить при перемешивании 1 объем концентрированной соляной кислоты.

Трилон Б (комплексон III) – двунатриевая соль этилендиаминтрауксусной кислоты, 0,025 моль/$дм^3$. 9,307 г трилона Б растворяют в дистиллированной воде и объем раствора доводят до метки в мерной колбе вместимостью 1 $дм^3$. Если раствор мутный, то его фильтруют. Раствор устойчив в течение нескольких месяцев. Установку и проверку молярности трилона Б проводят по раствору сернокислого магния. Для этого точно отмеренный объем 0,05 моль/$дм^3$ сернокислого магния вносят в коническую колбу для титрования, доводят объем до 100 $см^3$ дистиллированной водой, приливают 5 $см^3$ аммиачного буферного раствора, 5–7 капель хром темно-синего, и титруют при интенсивном перемешивании раствором трилона Б до перехода красного цвета в синий. Титрование проводят на фоне слегка перетитрованной пробы.

Аммиачный буферный раствор. 20 г аммония хлористого растворяют в 200 см^3 дистиллированной воды, добавляют 7 г натрия гидроксида, 10 г калия гидроксида и 400 см^3 аммиака. Объем раствора доводят в мерной колбе до 1 дм^3.

Магний хлористый, 0,025 моль/дм^3. 5,08 г $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1 дм^3 и доводят до метки.

Барий хлористый, 0,025 моль/дм^3. Готовят из фиксанала (0,050 моль/дм^3). Содержимое ампулы растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора в мерной колбе до 2 дм^3.

Магний сернокислый, 0,05 моль/дм^3. Готовят из фиксанала. Содержимое ампулы растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора в мерной колбе до 1 дм^3.

Натрий гидроксид, 1 моль/дм^3. 40 г гидроксида натрия растворяют в дистиллированной воде.

Индикатор хром темно-синий, раствор, 5 г/дм^3. 0,5 г хром темно-синего растворяют в 20 см^3 аммиачного буферного раствора и доводят объем раствора до 100 см^3 этиловым спиртом. Продолжительность хранения индикатора не более 10 сут.

Гидроксиламин солянокислый, сухая соль.

Спирт этиловый, ректификат.

Катионит КУ-23.

Регенерация катионита. Отработанный катионит регенерируют раствором соляной кислоты 1:1. В колбу с катионитом вносят соляную кислоту 1:1 в объеме, равном 5-кратному объему катионита и выдерживают в течение суток. Затем кислоту сливают и промывают катионит дистиллированной водой до нейтральной среды промывных вод, меняя порции воды через 2–3 мин. Промытый катионит сушат на воздухе на фильтровальной бумаге. Катионит не теряет свойства до 500 разового использования.

Проведение анализа

Точно отмеренный объем пробы пипеткой переносят в коническую колбу, доводят объем до 100 см^3 дистиллированной водой, подкисляют соляной кислотой (1:1) до pH = 3 по индикаторной бумаге и кипятят на электроплитке до 10 мин для разложения карбонатов. В конце кипячения прибавляют 5–10 см^3 (точно измеренный объем) 0,025 моль/дм^3 раствора бария хлористого и охлаждают до комнатной температуры. После охлаждения пробу нейтрализуют до pH = 5,2, добавляют раствор 0,025 моль/дм^3 хлористого магния в объеме, равном добавке хлорида бария. Интенсивно перемешивая пробу с обра-

зовавшимся осадком, вносят на шпателе 5–10 мг гидроксиламина и несколько капель индикатора хром темно-синего. Добавив 5–10 см^3 аммиачного буферного раствора, титруют раствором трилона Б до изменения окраски от винно-красной до сине-голубой. Отдельно титруют смесь раствора хлорида бария и магния, взятых в тех же объемах, что и для проведения анализа. В коническую колбу к растворам хлоридов бария и магния добавляют 100 см^3 дистиллированной воды, приливая 5 см^3 буферной смеси и несколько капель индикатора хром темно-синего. Содержимое колбы титруют трилоном Б. Это титрование позволяет установить количество ионов бария, внесенное в раствор для осаждения сульфат-ионов. Отдельно проводят титрование суммы ионов кальция и магния в объеме пробы, равном анализируемому. В случае малого содержания сульфатов в анализируемой пробе используют 0,01 моль/дм^3 растворы трилона Б, хлористого бария и хлористого магния. С целью полноты высаждения сульфатов в анализируемую среду перед добавлением хлорида бария вводят 30 см^3 этилового спирта.

Обработка результатов

Расчет содержания сульфат-ионов X_1, мг-экв/дм^3, производят по формуле

$$X_1 = \frac{(C + a - b) \cdot M \cdot 2 \cdot 1000}{V}; \; X = X_1 \cdot 48,$$

где C – количество трилона Б, израсходованное на титрование ионов кальция и магния, см^3; a – количество трилона Б, израсходованное на титрование смеси реактива хлорида бария и хлорида магния, см^3; b – количество трилона Б, израсходованное на титрование пробы, см^3; M – молярность раствора трилона Б; V – количество пробы, взятое для анализа, см^3; 48 – эквивалентный вес сульфат-иона.

Расхождения между двумя параллельными анализами допускается не более 5 %.

5.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ ЖЕСТКОСТИ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ

Ионы кальция и магния относятся к числу постоянно присутствующих компонентов в большинстве природных и сточных вод.

В естественных условиях они поступают в воду в результате взаимодействия растворенного диоксида углерода с карбонатными минералами, в процессе растворения и химического выветривания горных пород (доломиты, известняки, гипсы, калийсодержащие силикаты, мергели и другие осадочные и метаморфические породы), а также в результате развития микробиальных процессов.

В попутных водах эксплуатационных газовых скважин повышенные содержания кальция могут быть обусловлены применением хлористого кальция или жидкостей на его основе для растепления пробок кристаллогидратов, а также растворением цемента скважин при некачественном цементировании.

Ионная форма Ca^{2+} и Mg^{2+} характерна, в основном, для маломинерализованных поверхностных вод. При увеличении минерализации ионы кальция и магния образуют нейтральные ($CaSO_4^0$, $CaCO_3^0$, $MgSO_4^0$) или заряженные ($CaHCO_3^+$, $MgHCO_3^+$) ионные пары. Довольно устойчивы комплексные соединения кальция с органическими веществами, содержащимися в воде.

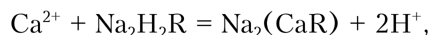
При испарении воды кальций в заметных количествах может выпадать в виде гипса $CaSO_4$ и карбоната $CaCO_3$.

Растворенные в воде соли кальция и магния образуют жесткость: карбонатную, устраняемую кипячением, и некарбонатную – это кальциевые и магниевые соли сильных кислот.

Для определения содержания кальция в водах используют колориметрический, потенциометрический, атомно-абсорбционный, ионо-селективный методы. Приводится арбитражный титриметрический метод определения жесткости и кальция, как достаточно чувствительный, менее трудоемкий, не предполагающий сложных технических установок. Следует иметь ввиду, что при применении этого вида анализа определяют только концентрацию солей жесткости, находящихся в ионной форме. Содержание ионов, задействованных в комплексных соединениях, остается неучтенным. В поверхностных условиях происходит разгазирование подземных вод газовых месторождений и содержание ионов солей жесткости постоянно меняется в результате распада комплексных соединений.

Отбор проб. Для определения общей жесткости и массовой концентрации кальция (Ca^{2+}) используют пробу воды на общий анализ, отобранную согласно “Требованиям к отбору проб”. Величина общей жесткости изменяется во времени, поэтому анализ проводят сразу после открытия пробы.

Сущность метода. Метод основан на образовании в щелочной среде прочных комплексных соединений трилона Б (двунатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты) с ионами кальция (при pH = 12÷13) и магния (при pH = 10). Схематически взаимодействие трилона Б с ионами кальция (магния) может быть представлено уравнением:



$$Ca^{2+} + Na_2H_2R = Na_2(CaR) + 2H^+,$$

где R – радикал этилендиаминтетрауксусной кислоты.

В качестве индикаторов при определении жесткости применяют хромогенчерный и бериллон (II Ирea), при определении кальция – мурексид.

Мешающие влияния. Определению общей жесткости мешают:

двух- и трехвалентное железо при концентрации свыше 10 мг/дм^3, о присутствии которого в воде судят по обильному рыжему осадку, выпадающему при фильтровании пробы или образованию при добавлении к пробе буферного раствора гелеобразного осадка зеленого или бурого цвета. От примеси железа освобождаются следующим образом: раствор подкисляют по метилоранжу и прибавляют 20 см^3 раствора NH_4Cl концентрацией 100 мг/дм^3 (чтобы не осаждался магний), доводят до кипения и прибавляют 25%-ный водный раствор аммиака до желтого окрашивания (большого избытка аммиака прибавлять не рекомендуется). Раствору дают отстояться до обесцвечивания (10–15 мин). Fe^{2+}, Fe^{3+} оседают. Раствор фильтруют, промывают осадок на фильтре водой и в фильтрате определяют Ca^{2+} и Mg^{2+};

медь, цинк. При употреблении в качестве индикатора хромогенчерного нечеткое изменение окраски в эквивалентной точке указывает на присутствие меди и цинка. Для устранения их влияния к пробе воды, взятой на анализ, прибавляют 1–2 см^3 раствора сульфида натрия (Na_2S), после чего, не отделяя осадка, жидкость титруют;

марганец. После прибавления буферного раствора и индикатора, проба приобретает серый цвет, и титрование становится невозможным. В этом случае в качестве индикатора применяют бериллон, либо к пробе воды до ввода реактивов прибавляют 5 капель раствора солянокислотного гидроксиламина (NH_2OHHCl) и далее проводят определение.

Определению Ca^{2+} мешают:

ионы Mg^{2+} свыше 50 мг/дм^3, в присутствии которых изменение окраски раствора в эквивалентной точке становится менее отчетливым вследствие адсорбции части мурексида хло-

пьевидной гидроокисью магния, образующейся в щелочной среде. Влияние магния устраняется путем предварительного разведения пробы дистиллированной водой;

анионы HCO_3^- и CO_3^{2-}. Их влияние заключается в том, что при добавлении NaOH ионы кальция связываются в $CaCO_3$: проба воды, оттитрованная до лилового цвета, постепенно изменяет свою окраску на красную, которая вновь становится лиловой от одной капли трилона Б и т.д., при этом время титрования увеличивается. В этом случае пробу титруют сразу после прибавления к ней NaOH.

Реактивы. Применяют реактивы аналитического качества и дистиллированную воду.

Аммиак NH_4OH, раствор 25%-ный.

Кислота соляная HCl, раствор 0,1 н. Готовят из стандарт-титра.

Аммоний хлористый NH_4Cl, раствор 100 г/дм^3. 10 г NH_4Cl растворяют в воде в мерном цилиндре и доводят объем до 100 см^3.

Натрий сернистый $Na_2S \cdot 9H_2O$ ($Na_2S \cdot 5H_2O$), раствор 50 г/дм^3. 5 г $Na_2S \cdot 9H_2O$ или 3,7 г $Na_2S \cdot 5H_2O$ растворяют в воде и доводят объем до 100 см^3.

Гидроксиламин солянокислый NH_2OHHCl, раствор 10 г/дм^3. 1 г NH_2OHHCl растворяют в воде и доводят объем до 100 см^3.

Хромогенчерный индикатор. 0,25 г хромогенчерного смешивают с 50 г сухого хлористого натрия (NaCl), предварительно тщательно растертого в ступке.

Буферный раствор при использовании в качестве индикатора хромогенчерного. 10 г хлористого аммония растворяют в воде, добавляют 50 см^3 25%-ного раствора аммиака и доводят объем до 500 см^3 водой. Во избежание потери аммиака раствор хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде.

Бериллон, индикатор. 0,5 г индикатора растирают в ступке с 50 г сухого хлористого натрия до получения однородного порошка.

Буферный раствор (pH = 11) для определения жесткости воды с индикатором бериллоном. Растворяют в небольшом объеме воды 10 г NH_4Cl, 5 г NaOH, добавляют 200 см^3 25%-ного раствора аммиака, доводят объем водой до 500 см^3.

Мурексид, индикатор. 0,5 г индикатора тщательно растирают в ступке с 50 г сухого NaCl до получения однородного порошка.

Натрий гидроксид NaOH, раствор 2 н. 80 г NaOH растворяют в воде и объем доводят до 1 дм^3.

Магний сернокислый $MgSO_4$, раствор 0,1 н. Готовят из стандарт-титра: содержимое ампулы растворяют в воде и доводят до 1 дм^3. Раствор хранят в склянке с притертой пробкой в течение 6 мес.

Трилон Б (динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты), раствор 0,1 н. Готовят из стандарт-титра или 18,62 г трилона Б растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 1 дм^3, объем доводят до метки. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде, регулярно (ежемесячно) проверяя поправочный коэффициент его концентрации.

Установка поправочного коэффициента нормальности раствора трилона Б. В коническую колбу вносят 10 см^3 0,1 н раствора сернокислого магния и разбавляют дистиллированной водой до 100 см^3. Прибавляют 5 см^3 буферного раствора, 50 мг индикатора (на кончике шпателя) и титруют при интенсивном перемешивании раствором трилона Б до изменения окраски в эквивалентной точке. Окраска должна быть синей с зеленоватым оттенком при титровании с индикатором хромогенчерным. При титровании с бериллоном пробу титруют от синего до лилово-красного цвета. Поправочный коэффициент нормальности раствора трилона Б вычисляют по формуле

$$K = 10 / V,$$

где 10 – объем $MgSO_4$, взятый для определения, см^3; V – объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование, см^3.

Титрование проводят в трех параллельных пробах и берут среднее значение K.

Проведение анализа

Определение общей жесткости. Согласно табл. 5.4 отбирают необходимый объем пробы, помещают в коническую колбу вместимостью 200–250 см^3 и доводят объем пробы водой до 100 см^3. Прибавляют 5 см^3 буферного раствора, 50 мг (на кончике шпателя) индикатора хромоген – черного и титруют при интен-

Таблица 5.4

Ориентировочный объем пробы для определения общей жесткости и Ca^{2+} в зависимости от плотности воды

Плотность, d_4^{20}	Объем воды, см^3
До 1,040	10–20
1,040–1,090	5
Свыше 1,090	1

сивном перемешивании раствором трилона Б до получения синей с зеленоватым оттенком окраски раствора в эквивалентной точке.

В случае использования в качестве индикатора бериллона для определения общей жесткости – поступают аналогичным образом. Пробу титруют раствором трилона Б до изменения окраски в эквивалентной точке от синего цвета до лилового. Если вода окрашена в желтый или коричневый цвет органическими веществами, или гидроксидами железа (III), или марганца (IV), окраска раствора приобретает грязновато-зеленоватый оттенок, который титрованию не мешает.

Определение кальция. В коническую колбу вместимостью 200–250 $см^3$ вносят отмеренный объем исследуемой воды, доводят его до 100 $см^3$ водой. Прибавляют 5 $см^3$ раствора 2 н NaOH, на кончике шпателя примерно 30–50 мг сухой смеси мурексида титруют раствором трилона Б при энергичном перемешивании до перехода окраски от малиново-розовой до фиолетовой, не изменяющейся при дальнейшем прибавлении трилона Б.

Определение магния. Магний определяют расчетным методом по разности результатов титрования определения суммы (Ca^{2+} + Mg^{2+}) и ионов Ca^{2+}.

Обработка результатов

Общую жесткость воды (в мг-экв/$дм^3$) вычисляют по формуле

$$X_{общ} = a \cdot н \cdot K \cdot 1000 / V,$$

где a – объем трилона Б, пошедший на титрование пробы, $см^3$; н – нормальность трилона Б; K – поправочный коэффициент нормальности трилона Б; V – объем исследуемой пробы, $см^3$.

Расхождение между повторными определениями не должно превышать 2 % или 0,3 мг-экв/$дм^3$.

Массовую концентрацию кальция X_1 (мг-экв/$дм^3$), X (мг/$дм^3$) вычисляют по формулам

$$X_1 = V_1 \cdot н \cdot K \cdot 1000 / V; \quad X = X_1 \cdot 20{,}04,$$

где V_1 – объем трилона Б, израсходованный на титрование, $см^3$; 20,04 – эквивалентная масса Ca^{2+}, мг.

Расхождение между повторными определениями при содержании до 100 мг/$дм^3$ – 3 мг/$дм^3$, при более высоких концентрациях – 3 %.

Массовую концентрацию магния X_1 (мг-экв/$дм^3$), X (мг/$дм^3$) рассчитывают по формулам

$$X_1 = (a - V_1) \cdot н \cdot K \cdot 1000 / V; \quad X = X_1 \cdot 12{,}16,$$

где a – объем трилона Б, израсходованный на титрование пробы при определении общей жесткости, см^3; V_1 – объем трилона Б, израсходованный на титрование пробы при определении кальция, см^3; 12,16 – эквивалентная масса Mg^{2+}, мг.

Допустимые расхождения между повторными определениями – 1,5 мг/дм^3, если его содержание не превышает 50 мг/дм^3; при более высоких концентрациях – 3 %.

Пример. Плотность воды d_4^{20} – 1,041; объем проб, отобранных на анализ V – 5 см^3; объем трилона Б (0,1 н, K = 1), израсходованный на титрование при определении общей жесткости, a = 9,5 см^3; объем трилона Б, израсходованный на титрование при определении Ca^{2+}, V_1 = 5,0 см^3.

Общая жесткость воды

$$X_{общ} = 9{,}5 \cdot 0{,}1 \cdot 1 \cdot 1000 : 5 = 190 \text{ мг-экв/дм}^3.$$

Массовая концентрация кальция в воде

$$X_{1Ca^{2+}} = 5 \cdot 0{,}1 \cdot 1 \cdot 1000 / 5 = 100 \text{ мг-экв/дм}^3;$$

$$X_{Ca^{2+}} = 100 \cdot 20{,}04 = 2004 \text{ мг/дм}^3.$$

Массовая концентрация магния

$$X_{1Mg^{2+}} = (9{,}5 - 5) \cdot 0{,}1 \cdot 1 \cdot 1000 / 5 = 90 \text{ мг-экв/дм}^3;$$

$$X_{Mg^{2+}} = 90 \cdot 12{,}16 = 1094 \text{ мг/дм}^3.$$

5.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММЫ НАТРИЯ И КАЛИЯ И ОБЩЕЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ РАСЧЕТНЫМ МЕТОДОМ

При отсутствии пламенного фотометра определение суммы калия и натрия в водах производят расчетным путем. При этом учитывают, что природные воды содержат незначительные концентрации калия и, в основном, представлены солями натрия.

Массовую концентрацию суммы Na^+ и K^+, X_1 (мг-экв/дм^3) и X (мг/дм^3) определяют по формуле:

$$X_1 = \sum A - \sum K; \quad X = X_1 \cdot 23,$$

где $\sum A$ – сумма анионов, мг-экв/дм^3; $\sum K$ – сумма катионов, мг-экв/дм^3; 23 – эквивалентная масса натрия, мг.

Проверка результатов анализа

Проверку результатов анализов для вод, представленных в основном хлоридами натрия, проводят по графикам и таблицам зависимости относительной плотности воды (d_4^{20}) от минерализации (M, г/дм^3); при этом при минерализации вод ниже 1 г/дм^3 – по графику рис. 5.1; для вод с минерализацией 1–10 г/дм^3 – по графику рис. 5.2; с минерализацией 10–250 г/дм^3 – по табл. 5.5.

При правильно выполненном анализе расхождения между минерализацией, найденной по графику или таблице и аналитическим путем, не должны превышать 2 %.

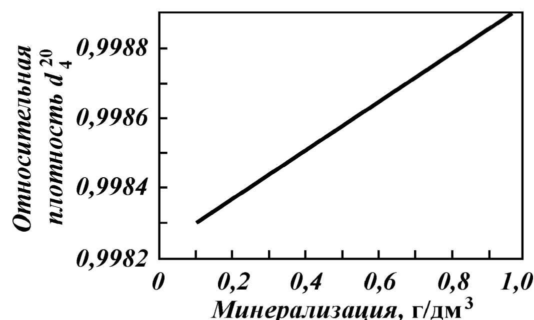


Рис. 5.1. Зависимость относительной плотности воды (d_4^{20}) от минерализации

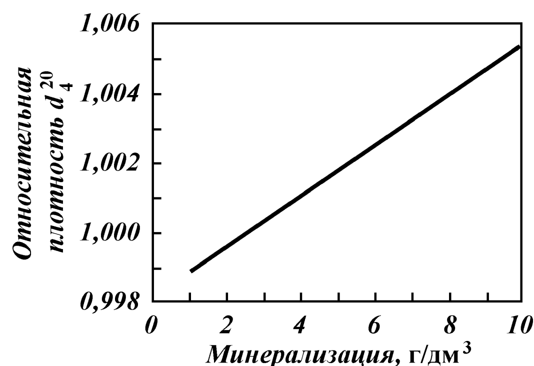


Рис. 5.2. Зависимость относительной плотности воды (d_4^{20}) от минерализации

Таблица 5.5

Зависимость плотности воды d_4^{20} от минерализации *M*

d_4^{20}	M, г/дм^3	d_4^{20}	M, г/дм^3	d_4^{20}	M, г/дм^3
1,00532	10	1,04345	63	1,08270	116
1,00603	11	1,04418	64	1,08345	117
1,00674	12	1,04491	65	1,08420	118
1,00745	13	1,04564	66	1,08496	119
1,00817	14	1,04637	67	1,08571	120
1,00888	15	1,04710	68	1,08647	121
1,00960	16	1,04783	69	1,08722	122
1,01031	17	1,04856	70	1,08798	123
1,01102	18	1,04929	71	1,08874	124
1,01173	19	1,05003	72	1,08949	125
1,01244	20	1,05076	73	1,09026	126
1,01316	21	1,05149	74	1,09101	127
1,01387	22	1,05223	75	1,09176	128
1,01458	23	1,05296	76	1,09252	129
1,01530	24	1,05369	77	1,09328	130
1,01601	25	1,05443	78	1,09404	131
1,01673	26	1,05517	79	1,09480	132
1,01744	27	1,05590	80	1,09556	133
1,01816	28	1,05664	81	1,09633	134
1,01888	29	1,05738	82	1,09709	135
1,01959	30	1,05812	83	1,09785	136
1,02031	31	1,05886	84	1,09861	137
1,02103	32	1,05959	85	1,09938	138
1,02174	33	1,06033	86	1,10014	139
1,02246	34	1,06107	87	1,10091	140
1,02318	35	1,06181	88	1,10168	141
1,02390	36	1,06255	89	1,10244	142
1,02462	37	1,06329	90	1,10321	143
1,02534	38	1,06403	91	1,10398	144
1,02606	39	1,06477	92	1,10474	145
1,02678	40	1,06551	93	1,10551	146
1,02750	41	1,06625	94	1,106270	147
1,02822	42	1,06700	95	1,107040	148
1,02894	43	1,06774	96	1,107800	149
1,02966	44	1,06848	97	1,108570	150
1,03038	45	1,06923	98	1,109330	151
1,03110	46	1,06997	99	1,110100	152
1,03183	47	1,07072	100	1,110870	153
1,03255	48	1,07146	101	1,116300	154
1,03327	49	1,07221	102	1,112400	155
1,03400	50	1,07295	103	1,113160	156
1,03472	51	1,07370	104	1,113920	157
1,03545	52	1,07445	105	1,114680	158
1,03617	53	1,07519	106	1,115440	159
1,03690	54	1,07594	107	1,116210	160
1,03763	55	1,07669	108	1,116970	161
1,03835	56	1,07744	109	1,117730	162
1,03908	57	1,07819	110	1,118490	163
1,03980	58	1,07894	111	1,119260	164
1,04053	59	1,07696	112	1,120030	165
1,04126	60	1,08044	113	1,120800	166
1,04199	61	1,08119	114	1,121560	167
1,04272	62	1,08194	115	1,122330	168

Продолжение табл. 5.5

d_4^{20}	M, г/дм^3	d_4^{20}	M, г/дм^3	d_4^{20}	M, г/дм^3
1,123100	169	1,144460	197	1,165830	225
1,123860	170	1,145220	198	1,166590	226
1,124630	171	1,145990	199	1,167350	227
1,125540	172	1,146760	200	1,168110	228
1,126160	173	1,147620	201	1,168870	229
1,126920	174	1,148290	202	1,169630	230
1,127690	175	1,149040	203	1,170390	231
1,128450	176	1,149800	204	1,171150	232
1,129220	177	1,150570	205	1,171910	233
1,129980	178	1,151330	206	1,172670	234
1,130740	179	1,152090	207	1,173430	235
1,131500	180	1,152860	208	1,174190	236
1,132260	181	1,153620	209	1,174950	237
1,133020	182	1,154380	210	1,175710	238
1,133790	183	1,155140	211	1,176470	239
1,134550	184	1,155900	212	1,177230	240
1,135310	185	1,156660	213	1,177990	241
1,136080	186	1,157430	214	1,178750	242
1,136840	187	1,158190	215	1,179510	243
1,137600	188	1,158960	216	1,180270	244
1,138370	189	1,159720	217	1,181030	245
1,139140	190	1,160480	218	1,181790	246
1,139900	191	1,161240	219	1,182550	247
1,140660	192	1,162000	220	1,183310	248
1,141420	193	1,162770	221	1,184070	249
1,142180	194	1,163540	222	1,184830	250
1,142940	195	1,164310	223		
1,143700	196	1,165070	224		

5.6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА

Железо постоянно присутствует в поверхностных и подземных водах; концентрация его зависит от гидрогеологических условий и геологического строения бассейна.

Повышенные концентрации железа в попутных водах нефтегазовой промышленности можно объяснить развитием коррозионных процессов, протекающих в скважинном оборудовании.

В природных водах железо может находиться в различных формах: в виде коллоидного раствора, в составе комплексных соединений, в ионной форме – Fe^{3+} и Fe^{2+}.

Окисное железо (Fe^{3+}) в водах присутствует в форме неорганических и органических коллоидов в концентрациях несколько мг/дм^3, в кислых водах – в ионной форме и может достигать нескольких г/дм^3. Закисное железо (Fe^{2+}) в водах встречается в ионной форме в более высоких концентрациях.

Для питьевых вод установлена предельно допустимая концентрация железа 0,3 мг/дм^3.

Приводятся колориметрический роданидный метод, позволяющий определять суммарную концентрацию ионов железа в диапазоне 0,05–4,0 мг/дм^3, и комплексонометрический метод при содержаниях Fe^{2+} и Fe^{3+} больше 10 мг/дм^3.

Отбор проб. При отборе проб необходимо учитывать, что соединения закисного железа в природных водах неустойчивы. При контакте воды с воздухом железо (Fe^{2+}) легко окисляется и выпадает в рыжий осадок в виде гидроксида (Fe^{3+}):



$$4Fe^{2+} + 3O_2 + 6H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3\downarrow.$$

Поэтому определение выполняют сразу после отбора пробы, либо из специальной зарядки, взятой на месте, в которой закисное железо стабилизировано путем добавления ацетатного буферного раствора (10–15 см^3 на 1 дм^3 пробы).

Пробы отбирают в полиэтиленовую или стеклянную посуду, исключая контакт пробы с атмосферным воздухом.

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РОДАНИДНЫМ МЕТОДОМ

Сущность метода. В кислой среде трехвалентное железо реагирует с роданидом калия (аммония), образуя соединение красного цвета, интенсивность окраски пропорциональна концентрации железа – Fe^{3+}. Для определения общего содержания железа в пробе Fe^{2+} окислением переводят в трехвалентную форму.

Метод позволяет определять содержание железа 0,05–4,0 мг/дм^3. При более высоких концентрациях исследуемую пробу воды предварительно разбавляют дистиллированной водой, подкисленной раствором $HNO_3(1\cdot 1)$ (1 см^3 на 100 см^3 воды).

Мешающие влияния. Определению мешают катионы меди, висмута и кобальта. В обычных водах их концентрации незначительны, их влиянием можно пренебречь.

Для устранения мешающего влияния высокого содержания органических соединений и трудноразлагаемых комплексов железа поступают следующим образом: к 50 см^3 пробы добавляют по 1 см^3 концентрированных серной и азотной кислот и выпаривают до появления густых паров серной кислоты. Пробу разбавляют, доводя дистиллированной водой до 50 см^3, прибавляют 2,5 см^3 0,1 н раствора перманганата калия и далее проводят определение ниже описанным методом.

Реактивы. Применяют реактивы аналитического качества и дистиллированную воду.

Кислота серная H_2SO_4, раствор 1 : 2. К двум объемам воды приливают один объем H_2SO_4 (ρ = 1,84 г/см^3).

Кислота соляная концентрированная HCl (плотность – 1,19 г/см^3).

Кислота соляная HCl, раствор 1 : 1. К одному объему воды осторожно приливают один объем HCl (плотность – 1,19 г/см^3).

Кислота щавелевая $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, раствор 0,1 н. 0,63 г щавелевой кислоты растворяют в воде и доводят объем до 100 см^3.

Калия перманганат $KMnO_4$, раствор 0,1 н. Готовят из стандарт-титра.

Калия (аммония) роданид KSCN (NH_4SCN), раствор 200 г/дм^3. 20 г роданида калия (аммония) растворяют в воде и доводят объем до 100 см^3.

Ацетатный буферный раствор – получают смешиванием равных объемов растворов А и Б.

Раствор А – натрий уксуснокислый CH_3COONa, раствор 1 н. В мерную колбу вместимостью 500 см^3 вносят 68 г соли, доливают водой до метки и перемешивают.

Раствор Б – кислота уксусная CH_3COOH, раствор 5,5 н. В мерную колбу вместимостью 500 см^3 вносят 159 см^3 кислоты и доливают водой до метки.

Стандартный раствор Fe^{2+}, 0,1 мг/см^3. 0,702 г соли Мора $(NH_4)_2 \cdot Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, растворяют в воде, подкисленной 2 см^3 концентрированной соляной кислоты и доводят объем до метки в мерной колбе вместимостью 1 дм^3.

Рабочий стандартный раствор Fe^{2+}, 0,005 мг/см^3. 25 см^3 стандартного раствора вводят в мерную колбу вместимостью 500 см^3 и доводят объем водой до метки. Рабочий раствор готовят непосредственно перед употреблением.

Проведение анализа

Согласно табл. 5.6 отбирают необходимый объем хорошо перемешанной и профильтрованной пробы, помещают в колбу для кипячения и доводят объем дистиллированной водой до 50 см^3.

В пробу добавляют 2,5 см^3 разбавленной серной кислоты, 2,5 см^3 раствора перманганата калия и кипятят смесь 5 мин. Горячий раствор обесцвечивают щавелевой кислотой (0,1 н) и осторожно по каплям прибавляют к нему раствор перманганата калия (0,1 н) до повторного возникновения розового окрашивания.

Таблица 5.6

Ориентировочный объем воды для определения Fe в зависимости от его содержания

Концентрация Fe, мг/дм^3	V пробы, см^3
0,05–4,0	50
4,1–8,0	25
8,1–20,0	10

При наличии мути раствор после охлаждения фильтруют. Объем фильтрата доводят до 50 см^3.

К фильтрату в цилиндре прибавляют 2,5 см^3 разбавленной соляной кислоты, перемешивают, приливают 5 см^3 раствора роданида и после перемешивания сразу измеряют оптическую плотность в кювете с толщиной слоя 2 см при λ = 490 нм. Вводят поправку на оптическую плотность холостой пробы, приготовленной таким же образом с 50 см^3 дистиллированной воды.

Построение калибровочного графика. В колбы для кипячения (V = 250 см^3) отбирают 0; 0,5; 1,0; 2,0; ...; 40,0 см^3 рабочего стандартного раствора соли железа, что соответствует в пробе 0; 0,0025; 0,005; ...; 0,2 мг/см^3, доводят объем дистиллированной водой до 50 см^3. Далее поступают как при проведении анализа.

По полученным данным строят калибровочный график, на оси абсцисс откладывают значения массовой доли железа в пробе. На оси ординат соответствующие показания оптической плотности растворов с учетом оптической плотности “холостой пробы”.

Обработка результатов

Содержание железа (в мг/дм^3) рассчитывают по формуле

$$X = a \cdot 1000/V,$$

где a – массовая концентрация Fe в пробе, найденная по калибровочному графику с учетом холостой пробы, мг/см^3; V – объем пробы, взятый для анализа, см^3.

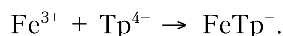
Допустимые расхождения между повторными определениями не должны превышать 25 %.

Пример. Объем пробы V = 50 см^3; оптической плотности пробы с поправкой на холостой опыт (0,385 – 0,085 = 0,30) по калибровочному графику соответствует массовая концентрация железа в пробе 0,0875 мг/см^3:

$$X = 0{,}0875 \cdot 1000/50 = 1{,}75 \text{ мг/дм}^3.$$

КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Сущность метода. Метод основан на способности ионов окисного железа (Fe^{3+}) образовывать с трилоном Б комплексное соединение по схеме



$$Fe^{3+} + Тр^{4-} \rightarrow FeТр^{-}.$$

Определение окисного и закисного железа выполняют в одной пробе воды. В присутствии индикатора – сульфосалициловой кислоты, трилоном Б оттитровывают ион окисного железа (Fe^{3+}). Затем закисное железо (Fe^{2+}) окисляют надсернокислым аммонием (калием) и раствор вновь титруют трилоном Б.

Реактивы. Применяют реактивы аналитического качества и дистиллированную воду.

Кислота соляная концентрированная HCl (плотность – 1,19 г/см^3).

Кислота соляная HCl, раствор ~1 н. 86 см^3 HCl (плотность – 1,19 г/см^3) вносят в мерный цилиндр с водой, доводят объем до 1 дм^3.

Кислота сульфосалициловая $HO_3S(HO)C_6H_3COOH \cdot 2H_2O$, раствор 100 г/дм^3. 10 г сульфосалициловой кислоты растворяют в воде и доводят объем до 100 см^3.

Аммиак NH_4OH, раствор ~1 н. 15 см^3 25%-ного водного раствора аммиака доводят водой в мерном цилиндре до 100 см^3.

Аммоний (калий) надсернокислый $(NH_4)_2S_2O_8$, $K_2S_2O_8$.

Метиловый фиолетовый раствор 0,5 г/дм^3. 0,05 г индикатора растворяют в воде и доводят объем до 100 см^3.

Стандартный раствор железа, 1 мг/см^3. 0,702 г соли Мора $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, растворяют в воде, подкисленной 2 см^3 HCl (плотность – 1,19 г/см^3), в мерной колбе вместимостью 100 см^3, объем доводят до метки.

Трилон Б (соль динатриевая этилендиамин – N, N, N′, N′ – тетрауксусной кислоты, двуводная), $Na_2H_2C_{10}H_{12}O_8N_2 \cdot 2H_2O$, раствор 0,05 М. 18,612 г трилона Б растворяют в воде и доводят объем до 1 дм^3 или из стандарт-титра с соответствующим разбавлением. Если раствор мутный, его фильтруют. Раствор устойчив в течение нескольких месяцев.

Титр трилона Б определяют по стандартному раствору железа, как описано в проведении анализа, вычисляют по формуле

$$T = V_1 \cdot c / V_2,$$

где V_1 – объем пробы стандартного раствора железа, см^3; c –

массовая концентрация стандартного раствора железа, мг/см^3; V_2 – объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование, см^3.

Выполняют не менее трех титрований и вычисляют средний результат.

Проведение анализа

Отбирают аликвоту хорошо перемешанной и профильтрованной пробы, помещают в колбу, доводят объем до 50 см^3 водой. Прибавляют 1–2 капли метилового фиолетового. Устанавливают pH раствора 1,2÷1,3, окраска его при этом – зелено-голубая (контроль визуальный и по индикаторной бумаге типа “Рифан”, pH = 0,3÷2,2).

Если раствор после добавления метилового фиолетового имеет синий (pH = 1,5÷2,0) или фиолетовый цвет (pH > 2), то по каплям добавляют HCl (1 н) до установления необходимого pH раствора. Если раствор желтый или с желтым оттенком (pH = 0,5÷1,0), то по каплям добавляют водный раствор аммиака.

Подготовленную таким образом пробу нагревают до 60–70 °C, приливают 1 см^3 раствора сульфосалициловой кислоты. При наличии Fe^{3+} появляется красно-фиолетовая окраска раствора. Содержимое колбы титруют 0,05 м раствором трилона Б до исчезновения розового оттенка.

Оттитрованный раствор нагревают до 60–70 °C и прибавляют ~0,1 г надсернокислого аммония (калия). При этом Fe^{2+} окисляется до Fe^{3+} и за счет образования сульфосалицилата железа раствор снова приобретает красно-фиолетовый цвет. Раствор вновь титруют трилоном до исчезновения розовой окраски. По окончании титрования проверяют полноту окисления Fe^{2+} добавлением новой порции ~0,1 г надсернокислого аммония, если нужно, раствор дотитровывают. Титрование считают законченным, если после добавления очередной порции персульфата на титрование идет не более 1–2 капель трилона.

Обработка результатов

Массовую концентрацию окисного железа X (мг/дм^3) вычисляют по формуле

$$X = V_1 \cdot T \cdot 1000 / V,$$

где V – объем пробы воды, взятый на определение, см^3; V_1 –

объем раствора трилона Б, израсходованный на определение Fe^{3+}, см^3; T – титр трилона Б, мг/см^3.

Массовую концентрацию закисного железа (мг/дм^3) вычисляют по той же формуле

$$X_{Fe^{3+}} = V_2 \cdot T \cdot 1000 / V,$$

где V_2 – объем раствора трилона Б, израсходованный на определение Fe^{2+}, см^3.

Массовую концентрацию окисного железа (мг/дм^3) можно вычислить без учета титра по формуле

$$X_{Fe^{2+}} = V_1 \cdot M \cdot 1000 \cdot 55{,}86 / V,$$

где M – молярность трилона Б (0,05); 55,85 – молярная масса Fe, мг.

Так же рассчитывают массовую концентрацию закисного железа.

Допустимые расхождения между повторными определениями не должны превышать 25 %.

Пример. Объем пробы V_1 = 50 см^3; объем трилона Б, израсходованный на определение Fe^{3+}, V_2 = 0,9 см^3; объем трилона Б, израсходованный на определение Fe^{2+}, V_3 = 1,6 см^3; T = 2,8 мг/см^3.

$$X_{Fe^{3+}} = 0{,}9 \cdot 2{,}8 \cdot 1000 / 50 = 54{,}40 \text{ мг/дм}^3;$$

$$X_{Fe^{2+}} = 1{,}6 \cdot 2{,}8 \cdot 1000 / 50 = 98{,}60 \text{ мг/дм}^3.$$